

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-146762

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. C04B 35/584  
C04B 38/06

(21)Application number : 2001-354539 (71)Applicant : KUBOTA CORP

(22)Date of filing : 20.11.2001 (72)Inventor : NISHI TAKASHI  
TSUCHIDA JIRO

## (54) SILICON NITRIDE-BASED POROUS SINTERED COMPACT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a porous sintered compact which is useful as a gas-blowing plug for a molten metal bath, or the like and which has excellent resistance to thermal impact, strength, resistance to erosion, air permeability, or the like.

**SOLUTION:** The porous sintered compact is composed of 50 to 98 wt.% silicon nitride and the balance being a sintering aid component and has the characteristics that the mode pore diameter (Dmod) is 3 to 300  $\mu\text{m}$  and the porosity is 13 to 60%. The porous sintered compact is produced by compacting a powdery mixture obtained by incorporating, as a pre-forming agent, an appropriate amount of resin powder (e.g. polyvinyl alcohol resin powder) having controlled particle sizes into a mixture of the silicon nitride powder and the sintering aid component, and subjecting the obtained green compact to normal sintering under an inert atmosphere so as to sinter the silicon nitride particles and to gasify and eliminate the resin powder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

74

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-146762  
(P2003-146762A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 4 B 35/584		C 0 4 B 38/06	B 4 G 0 0 1
38/06		35/58	1 0 2 G

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-354539(P2001-354539)

(22) 出願日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(71) 出願人 000001052  
株式会社クボタ  
大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(72) 発明者 西 隆  
大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

(72) 発明者 土田 二郎  
大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

(74) 代理人 100084238  
弁理士 宮崎 新八郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化けい素系多孔質焼結体

(57) 【要約】

【課題】 熔融金属浴用ガス吹込みプラグ等として有用な耐熱衝撃性、強度、耐溶損性、通気性に優れた多孔質焼結体を提供する。

【解決手段】 この多孔質焼結体は、窒化けい素50～98重量%、残部は焼結助剤成分からなり、モード気孔径(D<sub>mode</sub>)は3～300μm、気孔率は13～60%である。窒化けい素粉末と焼結助剤成分との混合物に、多孔化剤として粒度調整された樹脂粉末(例えばポリビニルアルコール樹脂粉末)を適量配合した粉末混合物を加圧成形し、得られた圧粉成形体を不活性雰囲気での常圧焼結に付し窒化けい素粒子の焼結と樹脂粉末のガス化消失を行なわせることにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化けい素 50～98 重量％、残部は焼結助剤成分であるセラミックスからなり、モード気孔径 3～300  $\mu\text{m}$ 、気孔率 13～60％であることを特徴とする窒化けい素系多孔質焼結体。

【請求項 2】 熔融金属浴用通気性部材である請求項 1 に記載の窒化けい素系多孔質焼結体。

【請求項 3】 窒化けい素粉末 50～98 重量％、残部は焼結助剤であるセラミックス粉末からなる混合物に多孔化剤である樹脂粉末を配合した粉末混合物を加圧成形し、得られた圧粉成形体を不活性雰囲気中の常圧焼結処理に付し、窒化けい素粉末を焼結すると共に多孔化剤をガス化消失させることにより製造される請求項 1 又は請求項 2 に記載の窒化けい素系多孔質焼結体。

【請求項 4】 前記樹脂粉末は、モード粒子径 5～600  $\mu\text{m}$ 、配合量 20～60 容量％である請求項 3 に記載の窒化けい素系多孔質焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱衝撃性、耐溶損性、通気性等に優れ、熔融金属浴のガス吹込みプラグ等として有用な窒化けい素系多孔質焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属の溶製・鋳造作業において、熔融金属（溶湯）中に不活性ガス（アルゴン、窒素など）を吹込んで溶湯浴を攪拌することは、浴温の均一化に有効であるほか、溶湯浴中に懸濁する汚染物（非金属介在物）の浮上分離を促進し、溶湯の清浄度を高めるのに有効な手段であることが知られている。そのガス吹込みプラグとしてアルミナ、シリカ、黒鉛等からなる多孔質の焼結体が使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記多孔質焼結体は、強度が低く耐熱衝撃性に乏しいため、使用中に割損を生じ易く、また熔融金属に対する腐食抵抗性（耐溶損性）に乏しく減肉損耗が進み易いため、吹込み作業の安定性、吹き込み治具のメンテナンス等に問題がある。そこで本発明は、強度、熱衝撃特性、耐溶損性等に優れ、熔融金属浴中のガス吹込みプラグ等として安定な使用を可能にし、また高温環境におけるガス透過性部材として有用な多孔質焼結体を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化けい素系多孔質焼結体は、窒化けい素 50～98 重量％、残部は焼結助剤成分であるセラミックスからなり、モード気孔径 ( $D_{m,0.4}$ ) 3～300  $\mu\text{m}$ 、気孔率 13～60％であることを特徴としている。

【0005】本発明の多孔質焼結体は、窒化けい素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) を母材成分として形成されているので、熔融金属浴等の高温環境において高い機械強度を保持し、耐

熱衝撃性に優れていると同時に、熔融金属に対する良好な腐食抵抗性（耐溶損性）を有している。特にアルミニウム及びその合金等の非鉄金属溶湯と接触する使用環境において卓抜した耐溶損性を示す。

【0006】窒化けい素（母材成分）含有量を 50～98 重量％の範囲に限定しているのは、窒化けい素の粒子間結合を確保しつつ、その特性（機械強度、耐熱衝撃性、耐溶損性等）を十分に発現させるためである。すなわち、その含有量が 50 重量％に満たないと、残部（焼結助剤）成分の比率が過多（ $\geq 50$  重量％）となり、窒化けい素の特性が希釈されるため、多孔質焼結体の機械強度、耐熱衝撃性、耐溶損性等が低下し、従来のアルミナ系多孔質焼結体等に対する明瞭な改善効果を確保し得なくなるからである。より好ましくは 60 重量％以上である。

【0007】窒化けい素の上限含有量を 98 重量％（焼結助剤含有量=2 重量％）としているのは、これを超えると焼結助剤の不足により、窒化けい素（このものは難焼結性である）の粒子間結合力が弱く、多孔質焼結体の強度、靱性の不足をきたし、結果として母材成分（窒化けい素）の特性を十分に発現させることができなくなるからである。より好ましくは 95 重量％を上限とする。

【0008】多孔質焼結体の気孔径分布について、モード気孔径  $D_{m,0.4}$ （気孔径分布曲線の最大値での気孔径）を 3～300  $\mu\text{m}$  の範囲に限定しているのは、これより低い気孔径では、多孔質焼結体の通気圧損が大きく、ガス吹込みプラグ等の通気性部材としての実用性を損なわれるからであり、300  $\mu\text{m}$  を上限としているのは、これを超えると、例えば熔融金属浴中での使用において、熔融金属の浸入による気孔の閉塞をきたし易く、安定な使用を確保し得なくなるからである。

【0009】また多孔質焼結体の気孔率を、13～60％の範囲に限定しているのは、13％に満たない気孔率では、連通気孔の不足による圧損の増大が著しくなり、他方 60％を超える過度の気孔率では、多孔質焼結体の強度が不足し、焼結後の機械加工の困難や、実機使用における熱衝撃特性の低下等の不具合をきたすことになるからである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質焼結体は、窒化けい素粉末と焼結助剤成分との混合物（窒化けい素粉末/焼結助剤粉末の重量比=50/50～98/2）に、粒度調整された多孔化剤（樹脂粉末）を適量配合して焼結原料とし、これを加圧成形して得られる圧粉成形体を不活性雰囲気中の常圧焼結処理に付し、窒化けい素粉末の焼結と多孔化剤のガス化消失を行なわせることにより製造される。

【0011】母材成分である窒化けい素粉末 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) に、焼結助剤成分として配合されるセラミックス粉末は、例えばマグネシアスピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シ

リカ ( $\text{SiO}_2$ ), 希土類元素 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  等) などの酸化物系化合物が例示される。これらの助剤成分は、いずれか1種を単独使用され又は2種以上を複合的に使用される

【0012】窒化けい素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 粉末として過度に粗大な粒径のものを使用すると、得られる多孔質焼結体に粗大な気孔が存在し易くなり、気孔径の制御が難しくなるほか、多孔質焼結体の機械強度も低くなる。このため平均粒径約1.0  $\mu\text{m}$ 以下の粉末を使用するのが好ましい。

【0013】多孔化剤(樹脂粉末)は、焼結処理温度でガス化消失することにより焼結体中に気孔を残すものであり、例えばポリビニルアルコール樹脂(PVA)、アクリル樹脂等が挙げられる。樹脂粉末の粒度及び焼結原料粉末に占める配合割合は、形成しようとする多孔質焼結体の気孔径分布及び気孔率に応じて調整され、その粒度および配合量の調整には、焼結温度から降温する際の焼結体の熱収縮による縮小変化が見込まれる。本発明の多孔質焼結体の製造における樹脂粉末の粒度はモード粒子径約5~600  $\mu\text{m}$ の範囲、配合量は約20~60容量部の範囲に調整される。

【0014】窒化けい素粉末と焼結助剤粉末と多孔化剤粉末とを所定の量比で配合して焼結原料とし、これをボールミル等で均一に混合したうえ、適宜の加圧成形法(ラバープレス等)により所要形状の圧粉成形体を成形し、ついで常圧焼結処理に付し、焼結反応と多孔化剤のガス化消失を行なわせて多孔質焼結体を得る。焼結処理は母材成分の変質を防ぐために不活性雰囲気(アルゴン、窒素等)で行なう。

【0015】

【実施例】[1]供試材の製作

窒化けい素粉末(平均粒径1  $\mu\text{m}$ )、焼結助剤成分及び多孔化剤(PVA, 粒径5~500  $\mu\text{m}$ )を配合し、純水を加えてボールミル(アルミナボール)で24Hr混練する。得られたスラリーを乾燥した後、ラバープレスで加圧成形(100MPa)して円盤状の圧粉成形体とする。ついで圧粉成形体を、窒素ガス雰囲気(100 kPa)の焼結炉中、1

750℃に2Hr保持する焼結処理に付して円盤状の多孔質焼結体を得る。

【0016】[2]供試材の諸物性

各供試材について以下の試験を行った。

(a)曲げ強度試験：三点曲げ試験法。試験片3×4×40(mm), スパン距離30mm。

(b)熱衝撃試験：試験片を800℃×10分加熱した後、水中に没し、クラック発生の有無を目視観察により判別する。

10 【0017】(c)耐溶損性試験

アルミ合金ADC10の溶湯浴(浴温680℃)に供試材を浸漬保持(48Hr)した後、試験片の溶損減量( $\text{mg/hr} \cdot \text{cm}^2$ )を測定。

【0018】(d)溶融金属浴中通気試験

図1のように試験片(TP)(円盤状,  $\phi 50 \times \phi 10 \times 30 \text{ t}$ , mm)の中央孔にガス送給管(カーボンパイプ)(1)を嵌装し溶融金属浴(3)に浸漬する。ガス送給管(1)

(先端部は施栓閉塞されている)と試験片(TP)とは、ガス送給管の壁面に設けた穴(2)を介して連通し、また試験片(TP)の上下両面はカーボンパッキンされカーボン板(4)で被覆されている。溶融金属浴(3)はアルミ合金(ADC10)であり、浴温はヒーター(5)で680℃に維持されている。ガス送給管(1)から送給される窒素ガス(G)を試験片(TP)を介して浴中に吹込み、流量計(6)、圧力計(7)でそのときのガス流量と圧力を測定する。

【0019】表1に各供試材の製造条件及び試験結果を示す。多孔質焼結体の「気孔径」及び「気孔率」はポロシメーター(水銀圧入法)による測定値である。表中

30 「比較例」欄のNo. 11~16(窒化けい素系多孔質焼結体)は、母材成分の含有量、気孔径または気孔率のいずれかが本発明の規定からはずれた例であり、No. 17は従来のアルミナ系多孔質焼結体(大気中焼結, 焼結温度1600℃)の例である。

【0020】

【表1】

No	セラミックス配合組成 (wt %)					発泡剤(微細粉末)		焼結体の物性					溶融金属浴中通気特性			類別
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	モード 粒子径 (μm)	配合量 (vol%)	モード 気孔径 (μm)	気孔率 (%)	曲げ 強度 (MPa)	溶損減量 (mg/ hr・cm <sup>2</sup> )	耐熱衝 撃特性 の評価	圧力 (MPa)	通気量 (L/min)	備考	
1	50	15	15	10	10	11	40	4	30	43.1	<0.1	○	3	12	—	発 明 例
2	60	15	15	5	5	10	40	5	32	52.9	<0.1	○	3	14	—	
3	80	5	5	5	5	25	55	12	40	61.7	<0.1	○	3	22	—	
4	90	5	5	—	—	50	40	25	35	69.6	<0.1	○	3	48	—	
5	90	5	5	—	—	500	60	250	50	24.5	<0.1	○	3	100	—	
6	95	5	—	—	—	25	66	12	41	20.6	<0.1	○	3	21	—	
7	98	2	—	—	—	25	55	13	40	12.3	<0.1	○	3	22	—	
11	40	15	15	15	15	25	60	11	40	19.6	0.3	×	3	20	割損	比 較 例
12	80	5	5	5	5	15	12	8	11	24.5	<0.1	○	4	通気せず	—	
13	80	5	5	5	5	25	75	12	65	8.8	<0.1	×	3	120	割損	
14	80	5	5	5	5	4	40	2	30	53.9	<0.1	○	4	通気せず	—	
15	80	5	5	5	5	680	55	310	45	11.8	<0.1	×	4	200	閉塞	
16	99	1	0.5	0.5	—	25	40	11	35	9.8	<0.1	△	3	16	—	
17	—	—	—	99	—	25	40	11	35	51.9	0.8	×	3	17	—	

【0021】表1に示したように発明例は、強度、耐熱衝撃特性、耐溶損性及び溶湯浴中の通気性に優れ、従来材のアルミナ系多孔質焼結体No. 17（溶損抵抗性、耐熱衝撃性等に劣る）との差異は明瞭である。なお、比較例No. 11～16は発明例と同じ窒化けい素系多孔質焼結体ではあるが、No. 11（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>含有量不足）は耐熱性に乏しく、No. 13（気孔率過大）は粒子間結合が低いため、それぞれ耐熱衝撃性に劣り、浴中通気試験で割れが発生している。No. 16（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量過剰=焼結助剤量不足）も粒

子間結合が弱く、耐熱衝撃性は低いレベルに留まっている。また、No. 12（気孔率不足）及びNo. 14（気孔径過小）は、いずれも通気性を示さず、他方No. 15（気孔径過大）は気孔内に溶湯が浸入し目詰まりをきたしている。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の窒化けい素系多孔質焼結体は、強度、耐熱衝撃性、耐溶損性、及び通気性等に優れ、例えば溶融金属浴用ガス吹込みプラグ等として好適であり、

ガス吹込み操作の安定化、メンテナンスの軽減等の効果をもたらすものである。また強度、耐熱衝撃性を備えていることにより、高温ガス処理用フィルタ、触媒担体等としても有用である。

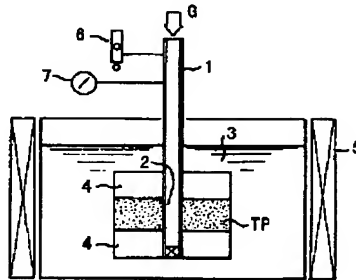
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の溶湯浴中通気試験の実施要領を示す説明図である。

【符号の説明】

\* 1 : ガス送給管  
2 : 連通穴  
3 : 熔融金属浴  
4 : カーボン板  
5 : ヒーター  
6 : ガス流量計  
7 : ガス圧力計  
\* TP : 試験片

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA03 BA04 BA06 BA14 BA32  
BA78 BB03 BB04 BB06 BB14  
BB32 BC54 BC56 BD04 BD07  
BD37 BE33 BE34